



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Producción selectiva e Dihidroxiacetona y Gliceraldehído
por oxidación foto asistida de glicerol

ARTÍCULO ESPECIALIZADO

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

Omar Lorenzo González

ASESOR ACADÉMICO

Dra. Reyna Natividad Hangoi

COASESOR

Dra. Rubé Rómulo Romero

ASESOR EXTERNO

Dra. María de Lourdes Hurtado Alva

Toluca, Estado de México

MAYO, 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Producción selectiva e Dihidroxiacetona y Gliceraldehído por
oxidación foto asistida de glicerol

ARTÍCULO ESPECIALIZADO



QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

Omar Lorenzo Gonzalez

ASESOR ACADÉMICO:

Dra. Reyna Natividad Rangel

COASEROR:

Dra. Rubí Romero Romero.

ASESOR EXTERNO:

Dra. María de Lourdes Hurtado Alva.

Toluca, Estado de México

MAYO, 2021

PRODUCCIÓN SELECTIVA DE DIHIDROXIACETONA Y GLICERALDEHÍDO POR OXIDACIÓN FOTO ASISTIDA DE GLICEROL.

Resumen.

El glicerol es un subproducto durante la producción de biodiesel y representa una materia prima potencial de bajo costo para la obtención de productos de alto valor agregado como la dihidroxiacetona (DHA) y el gliceraldehído (GCD), entre otros.

En el presente trabajo, las arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILC) fueron evaluadas como catalizador de la foto-oxidación selectiva de glicerol para obtener DHA y GCD en condiciones moderadas (298 K y presión atmosférica). Esto se llevó a cabo en un reactor por lotes de vidrio Pyrex de 100 mL donde se colocó una lámpara Pen-Ray de mercurio de 5.5 W de luz UV (UVP) en el centro del sistema de reacción.

Las Fe-PILC fueron preparadas por el método de intercambio iónico. El pilareado fue confirmado por Difracción de Rayos X (XRD), y un contenido de 17% w/w de Fe fue determinado mediante por Espectroscopía Atómica de Absorción.

Las fases activas fueron establecidas por medio de Espectroscopía de Rayos X (XPS) y se encontró que estas eran FeO y Fe₃O₄. El área superficial específica de la arcilla (la bentonita), fue caracterizada por fisisorción de Nitrógeno, y esta aumentó de 34 m²/g a 227 m²/g, mientras que el volumen de poro incrementó de 0.058 cm³/g a 0.106 cm³/g.

Las variables estudiadas fueron la carga del catalizador y la concentración inicial de glicerol. También se realizó un experimento con TiO₂ Degussa P25 como referencia. Se encontró que al añadir Fe-PILC al sistema de oxidación de glicerol, se puede favorecer la selectividad hacia DHA o GCD. Se encontró que una selectividad hacia el DHA era del 87% con 0,1 g/L de Fe-PILC después de 8 horas de reacción.

Se observó la producción in situ de H₂O₂ y, por lo tanto, se concluyó que la oxidación del glicerol ocurre a través de un proceso Fenton, es decir, a través de radicales libres.

1.- Introducción.

En los últimos años, la demanda de energía ha aumentado debido a la urbanización y al rápido crecimiento de la población. Como resultado de esta demanda potencial y relacionado al problema del cambio climático debido al uso de combustibles fósiles, se hace imperativo encontrar soluciones sustentables a corto y mediano plazo, tales como los biocombustibles (biodiesel).

El biodiesel es considerado una importante fuente de energía alterna y es el mejor candidato para ser utilizado en motores diésel para el transporte y maquinaria pesada sin la necesidad de tener que hacer cambios importantes en ellos, además de ventajas como la alta biodegradabilidad, la reducción de monóxido de carbono y las emisiones de óxido de nitrógeno, durante su combustión no se generan productos aromáticos orgánicos, disminuye la emisión de partículas sólidas y gases de efecto invernadero, no contiene azufre y es altamente biodegradable en el agua [1].

El glicerol o glicerina es uno de los subproductos de la producción de biodiesel (10 % en masa del biodiesel es glicerol con una pureza entre 80-88%) y la producción mundial estimada de biodiesel para 2018 era de 35,405 millones de litros y con un valor pronosticado para 2023 de 40,259 millones de litros [2], lo que se traduce en una oferta de 4,025 millones de litros de glicerol producido en el mercado.

Con este aumento potencial en la cantidad de glicerol crudo es necesario tener varios métodos para la eliminación y / o el uso del glicerol crudo. Para hacer frente al exceso de glicerol, es necesario desarrollar procesos catalíticos innovadores y ecológicos para convertir el glicerol en productos de mayor valor agregado, lo que es esencial para el presente y el futuro del mercado del glicerol crudo.

Las nuevas aplicaciones del glicerol crudo pueden ayudar indirectamente a reducir los costes de producción del biodiesel y convertir el glicerol en una parte fundamental de las energías renovables. Hoy en día, el glicerol ha sido utilizado en alimento para ganado, biogás, productos termoquímicos, en combustión, y como aditivo de productos farmacéuticos y cosméticos [3].

No obstante, el glicerol crudo obtenido de la producción de biodiesel contiene muchas impurezas (tales como, alcohol, sales orgánicas o inorgánicas, rastros de glicéridos, jabón y catalizadores). Por lo tanto, la purificación de glicerol crudo es necesaria para ser utilizado en las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria.

Estas industrias requieren purezas de hasta 95 y 99% [4]. La purificación de glicerol crudo por encima del 99% para su uso en las industrias farmacéutica, alimentaria o cosmética, es un proceso costoso [3]. Por lo tanto, es necesario encontrar nuevas aplicaciones donde se pueda utilizar el glicerol sin refinar, y de esta manera, obtener productos de valor agregado.

Esto podría aumentar notablemente el aspecto económico de la producción global de biodiesel, proporcionando nuevas aplicaciones y salidas para los grandes volúmenes de glicerol crudo obtenidos de la industria del biodiesel.

El interés por obtener productos de valor añadido ha motivado estudiar varias vías de degradación utilizando catalizadores selectivos hacia algunos productos específicos. Algunas rutas prometedoras para la valorización de glicerol son: deshidratación, hidrogenólisis, deshidroxilación, policondensación, oxidación selectiva y fermentación [5-7].

Los procesos de oxidación son los más comúnmente estudiados para convertir glicerol en un gran número de productos de alto valor agregado, tales como: gliceraldehído (GAD), dihidroxiacetona (DHA), ácido hidroxil-pirúvico, ácido glicérico, ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido oxálico y ácido fórmico [8,9].

Dentro de estos compuestos, la dihidroxiacetona (DHA) ocupa un lugar muy importante en el mercado, debido a su uso en la industria farmacéutica y cosmética. Además, se utiliza como monómero en biomateriales poliméricos [10]. Debido a su uso en la industria alimentaria, otro compuesto importante es el gliceraldehído (GAD) y es producido por la oxidación de los grupos hidroxilo primarios de glicerol.

Con el fin de mejorar la selectividad hacia cualquiera de estos compuestos y la sustentabilidad de todo el proceso, se han evaluado diferentes estrategias. En este

contexto, un enfoque prometedor ha sido la foto-catálisis heterogénea, ya que permite el uso de condiciones atmosféricas y agentes oxidantes, relativamente de bajo costo como el aire, el oxígeno y el peróxido para llevar a cabo la oxidación selectiva del glicerol [11].

El catalizador más evaluado ha sido el TiO_2 y las principales variables estudiadas son el tipo y el porcentaje de elementos de dopaje como Au, Pt y Pd, con la desventaja de que son desactivados cuando son sometidos a tiempos elevados de reacción, como consecuencia del envenenamiento por oxígeno [10,12]. Se ha demostrado que estas variables y las condiciones de reacción tienen una influencia en la selectividad alcanzada hacia un producto específico.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es evaluar la verosimilitud y el efecto del uso de arcillas pilareadas con hierro (Fe- PILC) para llevar a cabo la oxidación selectiva foto-asistida del glicerol hacia DHA. Este catalizador ha demostrado ser eficaz en mejorar los procesos de oxidación llevados a cabo por un mecanismo foto-fenton [13]. Curiosamente, en este trabajo, la adición de peróxido de hidrógeno no fue necesaria para llevar a cabo la oxidación parcial del glicerol, pero fue producido in-situ y su disociación fue catalizada por el Fe-PILC.

2.- Sección experimental

2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de arcillas pilareadas fueron: Bentonita (de grado puro) suministrado por Fisher Scientific con un tamaño de partícula de $>2 \mu\text{m}$ y una capacidad de intercambio catiónico de 94 meq/100g, cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con pureza del 98.7%, Fermont), hidróxido de sodio (NaOH, 98.6%, Fermont), ácido clorhídrico (37%) y agua desionizada (HYCEL).

Para el análisis de absorción atómica, se utilizó una solución estándar de Fe obtenida de espectro puro, que fue utilizado. Para llevar a cabo los experimentos foto-catalíticos, glicerol anhidro ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 99.9%) suministrado por J.T.Baker fue empleado y para el análisis de los productos, se utilizaron estándares proporcionadas por Sigma-Aldrich (gliceraldehído y dihidroxiacetona).

2.2 Síntesis y caracterización del catalizador

El método utilizado para la síntesis del catalizador ha sido descrito detalladamente por Valverde y Martín del Campo [13,14] y se resume de la siguiente manera: 300 mL de solución acuosa de cloruro férrico hexahidratado (0.2 M) se añadió gota a gota a una solución de 600 mL de hidróxido de sodio acuoso (0.2 M) bajo agitación continua, después de eso, la nueva solución se mantuvo durante 4 horas más bajo agitación continua y un pH de 18 ± 0.02 mediante el uso de ácido clorhídrico (5 M).

La solución resultante fue adicionada gota a gota a 1000 mL de suspensión de arcilla (0.1% wt) bajo agitación; la solución final fue envejecida a temperatura ambiente y las condiciones de agitación continuaron durante 18 horas más.

Posteriormente, el sólido fue obtenido por filtración y lavado con agua destilada y agua desionizada. Se dejó secar durante una noche a 75 °C y se calcinó por 2 horas a 400 °C. El catalizador se identificó como Fe-PILC y fue caracterizado por difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de absorción atómica (AAS), fisisorción con N₂ y espectroscopía foto-electrón de rayos X (XPS).

Los espectros XPS del Fe-PILC se obtuvieron en un espectrómetro de fotoelectrones Jeol JPS 9200 (fuente de excitación MG-K α estándar (1253.6 eV) y las energías de unión fueron calibradas con respecto a la señal de carbono (C 1s) a 285 eV). El análisis XRD se llevó a cabo en un equipo Bruker Advance 8 (radiación Cu-K α a 35 kV y 30 mA y la recolección se llevó a cabo de 0 a 40° (2 θ) con un paso de 0.004° /min).

Para el análisis de AAS, una muestra de catalizador fue disuelta en una solución de HF y analizada con un espectrómetro AA240FS VARIAN. Esto se llevó a cabo para establecer el contenido real de hierro en el material preparado. Las áreas superficiales específicas de la bentonita y las Fe-PILC se calcularon mediante fisisorción con N₂ y se llevó a cabo en un analizador Quantachrome Autosorb (presión relativa de absorción $P/P_0 = 0.99$ y 77° K, condiciones de desgasificación a 250 °C durante 2 h, bajo condiciones de vacío de 6.6×10^{-9} bar).

2.3 Foto-oxidación selectiva de glicerol

Se utilizó un foto-reactor por lotes de vidrio Pyrex enchaquetado para la evaluación de las arcillas Fe-PILC durante la foto-oxidación del glicerol. Las dimensiones del reactor fueron 20 cm de altura y 2.5 cm de diámetro interno. Al interior, en el centro del reactor, se colocó una lámpara UVP Pen-Ray de mercurio de 5.5 W de luz UV.

Esta lámpara emite energía primaria a 254 nm con una intensidad típica de 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ y utiliza una fuente de poder de 115 V/60 Hz. Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo agitación constante y la temperatura se controló a 298 K por medio de una chaqueta de enfriamiento.

Para la reacción, en primer lugar, se cargaron 100 mL de una solución de glicerol en el foto-reactor junto con una cantidad específica de arcillas Fe-PILC, inmediatamente se encendió la lámpara y con ello, inició la reacción. Las variables investigadas fueron la carga del catalizador y el tipo de catalizador. Cuando se estudió la carga del catalizador, los experimentos se realizaron con una solución de glicerol de 0.1M y se evaluaron cuatro cargas diferentes de arcillas Fe-PILC: 0, 0.05, 0.1 y 0.2 g/L bajo condiciones de temperatura $T = 298 \pm 2$ K y presión atmosférica de 0.77 atm.

Con una carga de catalizador de 0.2 g/L, se estudió la variable efecto del tipo de catalizador (arcillas Fe-PILC y TiO_2 Degussa P25). Se realizó un experimento con TiO_2 Degussa 25 con el fin de obtener resultados de referencia, comúnmente generados con este catalizador convencional.

Se tomaron muestras de 1 mL en diferentes tiempos de reacción, y se fueron centrifugadas para remover el catalizador, después de que se hicieron pasar por un filtro Thermo Scientific de 30 mm de Nylon de 0.2 μm para su análisis por cromatografía de líquidos de ultra alto rendimiento (UHPLC). Una vez determinada la concentración de los productos, la selectividad se calculó mediante la ecuación (1)

$$S_i = \frac{mM_i}{mM_i + M_j} * 100 \quad (1)$$

Dónde S_i =selectividad del compuesto i (dihidroxiacetona o gliceraldehído), en mM.

2.4 Métodos analíticos.

Los productos generados por la foto-oxidación del glicerol utilizando arcillas Fe-PILC, fueron analizados por cromatografía de líquidos de ultra alto rendimiento (UHPLC). El equipo utilizado para este propósito fue un Thermo Scientific Vanquish con un detector de índice de refracción (RefractoMax520, Thermo Scientific). Se utilizó una columna Carbomix H NP 5: 8% (4.6 x 300, 5 μ m no porosa) a 353 K.

Se empleó una fase móvil de una solución de H_2SO_4 (10 mM) a una velocidad de flujo constante de 0.26 mL/min. Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron con las curvas de calibración correspondientes. Todas las mediciones se llevaron a cabo por triplicado y se estableció un error del 2%.

3.- Resultados.

3.1 Caracterización Fe-PILC

La **Figura 1.** muestra el difractograma de las arcillas Fe-PILC sintetizadas. También se obtuvo el difractograma de la bentonita previo al proceso de pilareado. Sin embargo, este último no se muestra aquí ya que se ha publicado en anteriormente en otra referencia [13]. La **Figura 1.** es la evidencia de que el proceso de pilareado se realizó con éxito. El espacio basal resultante fue de 21.43 Å. Esto se indica específicamente por la reflexión d_{001} que aparece en ángulos menores ($2\theta = 3^\circ$ - 4°) en la **Figura 1.**, esto es la evidencia de la característica de ampliación del espaciado basal cuando el metal se convierte en un pilar [13–15].

Por otro lado, la presencia de picos alrededor de 6° a 10° , puede ser evidencia de que las especies están intercaladas en un arreglo irregular [16]. Las reflexiones entre 21° y 27° , son propias de la bentonita [15]. También se puede apreciar en la figura 1, que algunas reflexiones pueden ser atribuidas a la magnetita y la goetita.

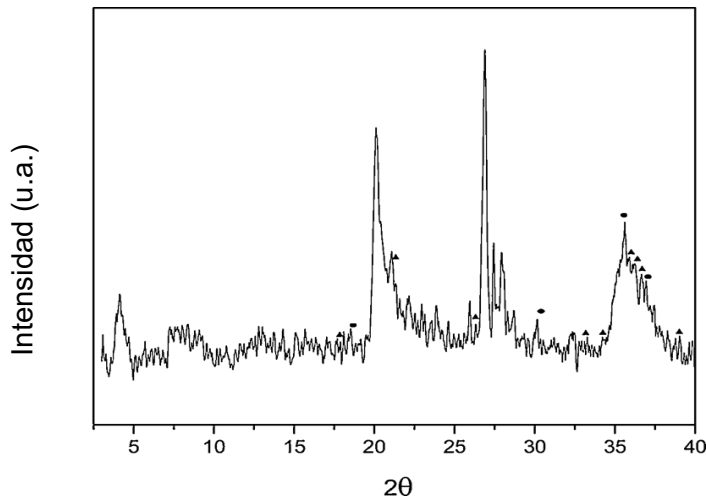


Fig. 1. Difractograma de Rayos X de Fe-PILC (\bullet Fe₃O₄ (magnetita) [JCPDS #89-0688], FeO(OH) (goetita) [JCPDS #81-0463].

Los resultados muestran un aumento en el área superficial y el volumen de poro después del proceso de pilareado. En cuanto al área superficial, esta aumentó de 34 m²/g a 227 m²/g, y el volumen de poro incrementó de 0.058 cm³/g a 0.106 cm³/g. Esto se puede atribuir a los pilares formados entre las capas de la arcilla [17].

La **Figura 2.** describe los espectros XPS y se muestran dos curvas de deconvolución. Fueron obtenidas a partir de la energía de unión correspondiente a Fe 2p_{3/2}. De acuerdo al Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), la primera curva de deconvolución corresponde a Fe₃O₄ (709.2 eV) y la segunda puede ser atribuida a la especie Fe²⁺ en el FeO (709.6 eV).

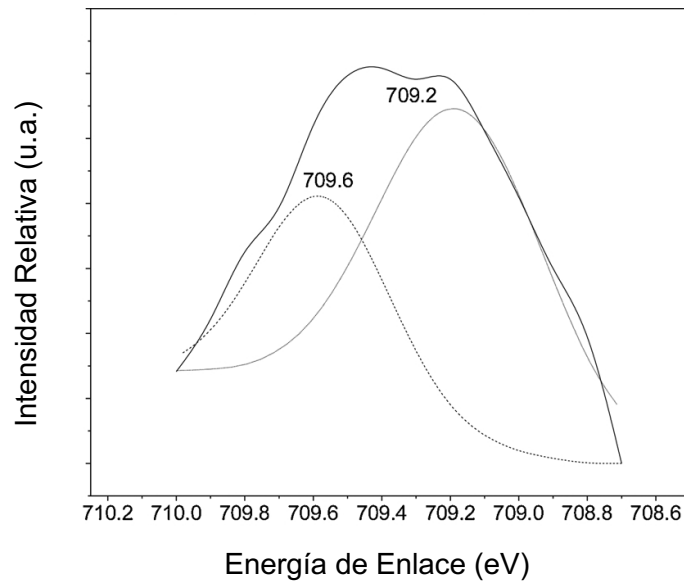


Fig. 2. Espectro XPS de las arcillas Fe-PILC en la región Fe 2p_{3/2}.

3.2. Foto-oxidación selectiva de glicerol.

3.2.1. Efecto de la carga del catalizador y del tipo de catalizador.

El estudio de esta variable es bastante importante ya que permite dilucidar si un proceso heterogéneo está o no bajo el control de los fenómenos de transporte o bajo el control de la reactividad superficial.

También dicta la distribución del producto de un sistema de reacción consecutivo/paralelo [18–20]. En este contexto, la **Figura 3.** muestra los perfiles de concentración de la DHA y el GCD dependientes del tiempo y de la carga del catalizador Fe-PILC. La fotólisis se incluyó como referencia y se consideró como la carga de catalizador cero. Los resultados obtenidos con el TiO₂, a dos cargas de catalizador, 0.1 g/L y 02 g/L, también se muestran en la **Figura 3.**

Dentro de la literatura relacionada con la oxidación foto-catalizada del glicerol [21], parece que el efecto de la luz UV en la molécula de glicerol ha sido subestimado. En este trabajo, sin embargo, observamos que tanto la DHA como el GCD, se generaron tan solo irradiando la solución de glicerol de 0.1 M sin la adición de cualquier catalizador.

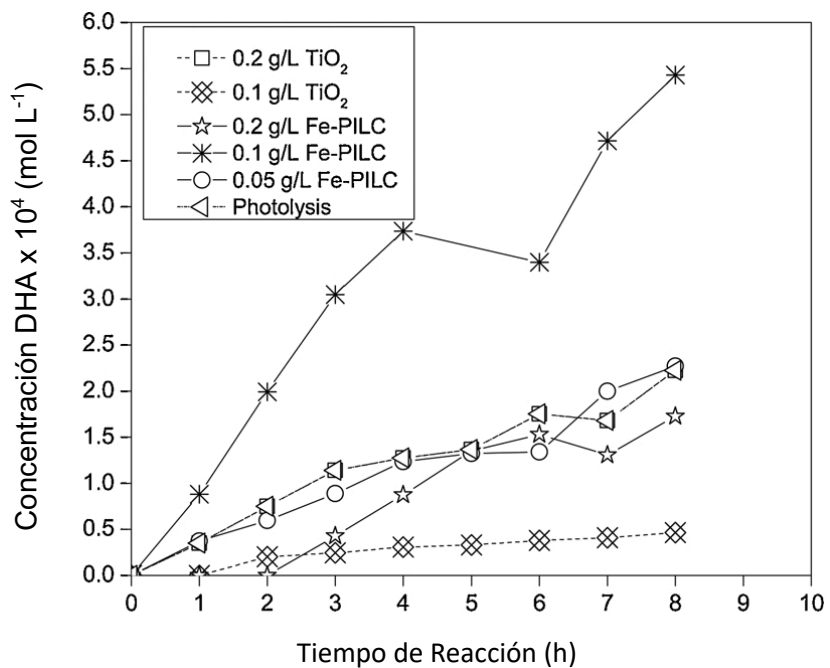
Estos resultados se muestran en la Fig. 3 y se puede observar que la concentración acumulada de la DHA durante 8 horas de reacción fue de 0.22 mM (20.04 mg/L). El GCD, sin embargo, exhibe un comportamiento bastante diferente ya que su concentración alcanza un estado estacionario después de sólo 1 hora de reacción a 0.08 mM (7.3 mg/L).

Esto indica que, en este punto, la tasa de acumulación de GCD se vuelve despreciable, lo cual infiere que el GCD está siendo consumiendo a la misma velocidad a la cual es producido. Probablemente el GCD se estaría convirtiendo en otros productos de oxidación como el ácido glicólico y el ácido glicérico.

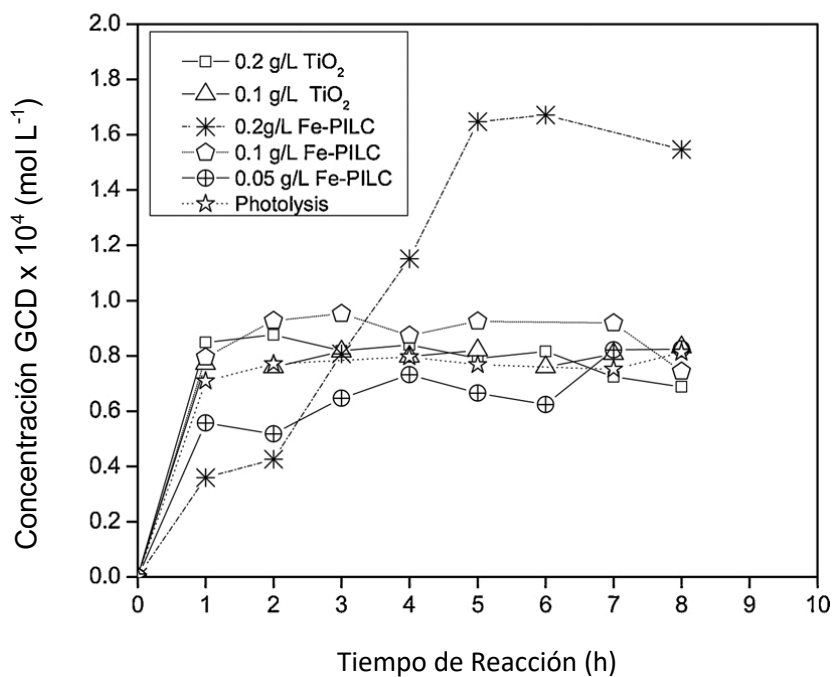
También se puede observar que, durante la primera hora de reacción, la velocidad de producción del GCD ($0.07 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{h}$) es aproximadamente dos veces más rápida que la del DHA ($0.035 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{h}$). Esto es de esperarse, debido a la reactividad del OH en el C1 es mayor que en el C2 y, por lo tanto, la extracción del primer hidrógeno es impulsada por la luz. Además, los perfiles temporales de la DHA y el GCD obtenidos con TiO_2 son bastante similares a los obtenidos por fotólisis (**Figura 3.**).

En realidad, el perfil temporal DHA es prácticamente el mismo con TiO_2 que solo con luz. Esto se presentó solamente cuando se usó una carga de catalizador de TiO_2 de 0.2 g/L, sin embargo, cuando se usa una carga de catalizador menor (0.1 g/L), se alcanza una menor concentración de DHA. Esto sugiere que, a bajas concentraciones, el titanio compite por fotones con la molécula de glicerol, y esto afecta de forma negativa a la oxidación selectiva hacia la DHA (**Figura 3 a**).

También se observa en la **Figura 3.**, que ambos perfiles de concentración de la DHA y el GCD dependen de la carga de las arcillas Fe-PILC. El perfil de concentración de la DHA obtenido a baja carga del catalizador, es decir, 0.05 g/L, que figura en la **Figura 3 a**), sugiere que las arcillas Fe-PILC no compiten con el efecto de la luz y aparentemente no exhiben foto-actividad.



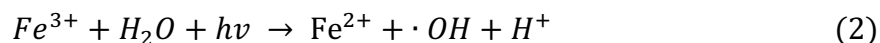
a



b

Fig. 3. Efecto de la carga de catalizador y tipo de catalizador en a) Dihidroxiacetona, b) Evolución del Glicerinaldehído con respecto al tiempo. Condiciones de reacción: [Glicerol]₀=0.1 M, T=298 K, velocidad de agitación = 1000 rpm.

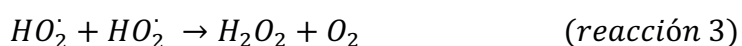
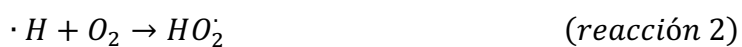
Además, el efecto de este sólido parece empeorar la producción de GCD en comparación con la fotólisis (**Fig. 3b**). Sin embargo, un aumento adicional en la carga del catalizador conduce a un aumento en la concentración de DHA y selectividad hacia este compuesto (**Fig. 3a**). La concentración más alta de DHA (0.54 mM) es observada con la carga del catalizador de 0.1 g/L y esto se puede atribuir a la generación de radicales hidroxilo por medio de la reacción en la siguiente ecuación (2) [22]:

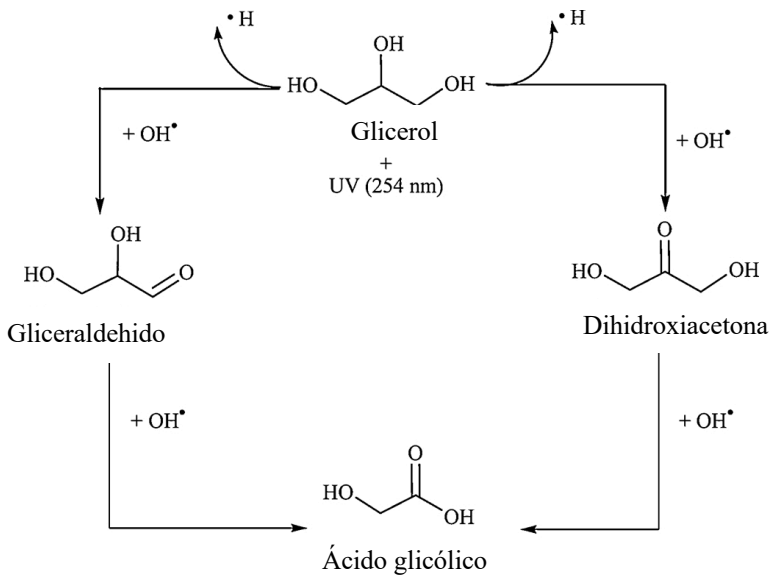


La **Figura 3b)** muestra los perfiles de concentración de GCD obtenidos con diferentes cargas de catalizador. En este gráfico se puede observar que la carga del catalizador de 0.2 g/L no sigue la misma tendencia con respecto a los demás. Este comportamiento se puede atribuir al mecanismo prevaleciente, cuando el glicerol está en contacto con Fe, se puede estar formando un ligando con el $\cdot OH$ del tercer carbono de glicerol, que por absorción de fotones produce GCD [23,24], donde el paso limitante puede ser la desorción de los productos al fluido base.

La producción de GCD fue de 0.15 mM después de 8 h de reacción. En las otras reacciones mostradas en la **Figura 3 b)**, se observa que la producción de GCD se mantiene constante y este comportamiento podría deberse a la transformación de GCD a otros productos como ácido glicólico, que fue identificado, pero no cuantificado debido a la señal muy débil que se presentó.

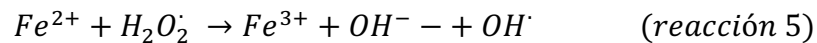
También se puede observar que con 0.05 g/L, la formación de GCD es menor que en la fotólisis. Esto sugiere que la adición de las arcillas Fe-PILC está limitando el uso de fotones por parte glicerol. Esto apoya la afirmación de que la etapa inicial de la oxidación del glicerol es impulsada por la luz y consiste en la extracción de hidrógeno (**Esquema 1**). Este puede posteriormente reaccionar con oxígeno del medio (**reacción 2**) y formar el radical hidroperoxilo que puede conducir a la formación de peróxido de hidrógeno por **la reacción 3**:





Esquema 1. Esquema de reacción de la foto-oxidación del Glicerol

En realidad, la producción in-situ de peróxido de hidrógeno se verificó y su evolución se estableció al utilizar 0.2 g/L de arcillas Fe-PILC. Esto se graficó en la **Figura 4**. La generación de peróxido de hidrógeno durante la foto-oxidación del glicerol se evaluó utilizando un método colorimétrico [25], que consistió en la formación de ácido pertitánico (410 nm). Una vez formado el H_2O_2 , se espera que su disociación suceda por acción de la luz UV (**reacción 4**), y por la acción catalítica del Fe^{2+} (**reacción 5**) [26],



Por lo tanto, como se describe en el **Esquema 1**, la producción de GDC y DHA, será limitada por la producción de radicales hidroxilo, tales como el peróxido de hidrógeno producido.

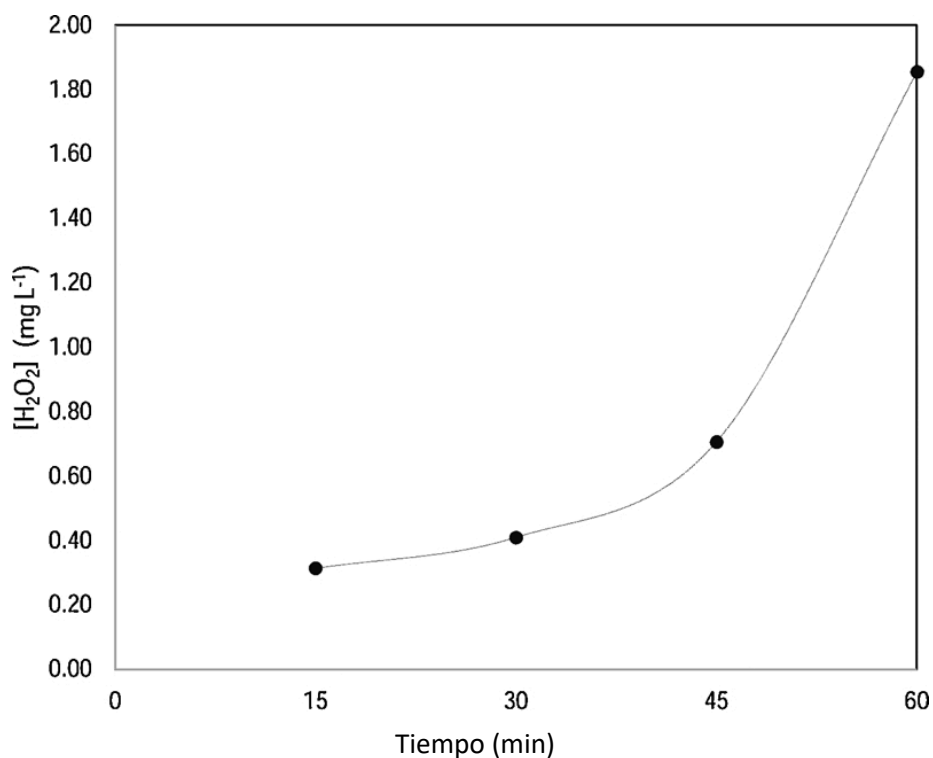
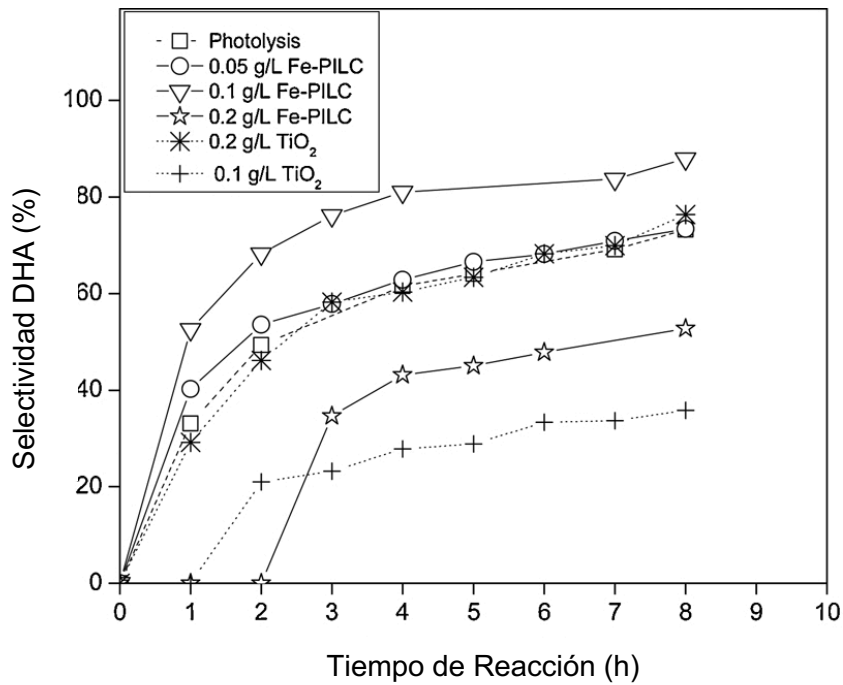


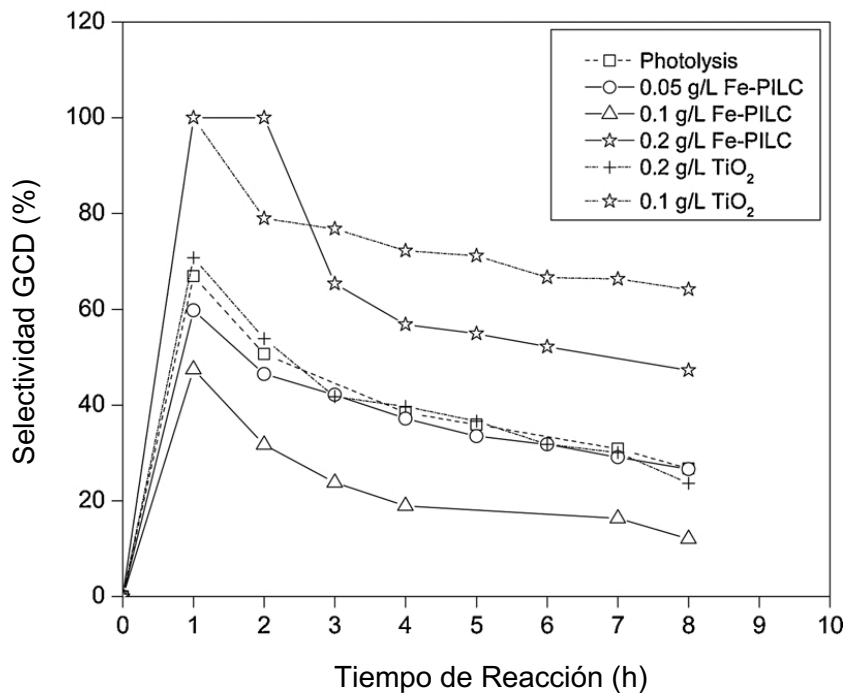
Fig. 4. Avance del H₂O₂ con respecto al tiempo. Condiciones experimentales: [Glicerol]₀=0.1 M, velocidad de agitación =1000 rpm, UV longitud de onda =254 nm, T=298 K, W_{Fe-PILC} = 0.2 g/L.

En cuanto a la selectividad, en la **Figura 5** se puede observar que la selectividad hacia DHA o GCD no es sólo una función del tiempo, sino también de la carga del catalizador y del tipo de catalizador. En cualquier caso, se puede concluir que las arcillas Fe-PILC superan a Degussa P25 ya que se obtiene una mayor selectividad hacia DHA y gliceraldehído a través del proceso de Fenton.

En este sentido, vale la pena notar que la selectividad hacia DHA o GCD depende de la carga del catalizador y esto sugiere que al final lo que está influyendo en la distribución del producto es la concentración de especies reactivas oxidantes. Esto concuerda con lo reportado anteriormente [27]. Por otro lado, los resultados obtenidos con TiO₂ mostraron menos producción de intermediarios que las arcillas Fe-PILC, y esto puede deberse a un mecanismo de oxidación diferente [11,27].



(a)



(b)

Fig. 5. Efecto de la carga de Fe-PILC, tipo de catalizador y tiempo de reacción en la selectividad hacia a) DHA y b) GCD. Condiciones de reacción: $[\text{Glicerol}]_0 = 0.1 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, velocidad de agitación = 1000 rpm.

3.2.2 Efecto de la concentración inicial de glicerol

Se evaluaron dos concentraciones iniciales de glicerol, 0.1M y 0.05M con 0.1 g/L de arcillas Fe-PILC (**Fig. 6**). Se puede observar que la velocidad de producción de ambas moléculas, DHA y GCD, dependen directamente en la concentración inicial del glicerol. Esto es de esperarse porque a mayor cantidad del glicerol provocará una mayor concentración de peróxido de hidrógeno, y si existe la cantidad correcta de catalizador, ese peróxido de hidrógeno será disociado y por ende, generará especies oxidantes que aumentarán la velocidad de oxidación, lo que se traduce en una mayor producción de DHA.

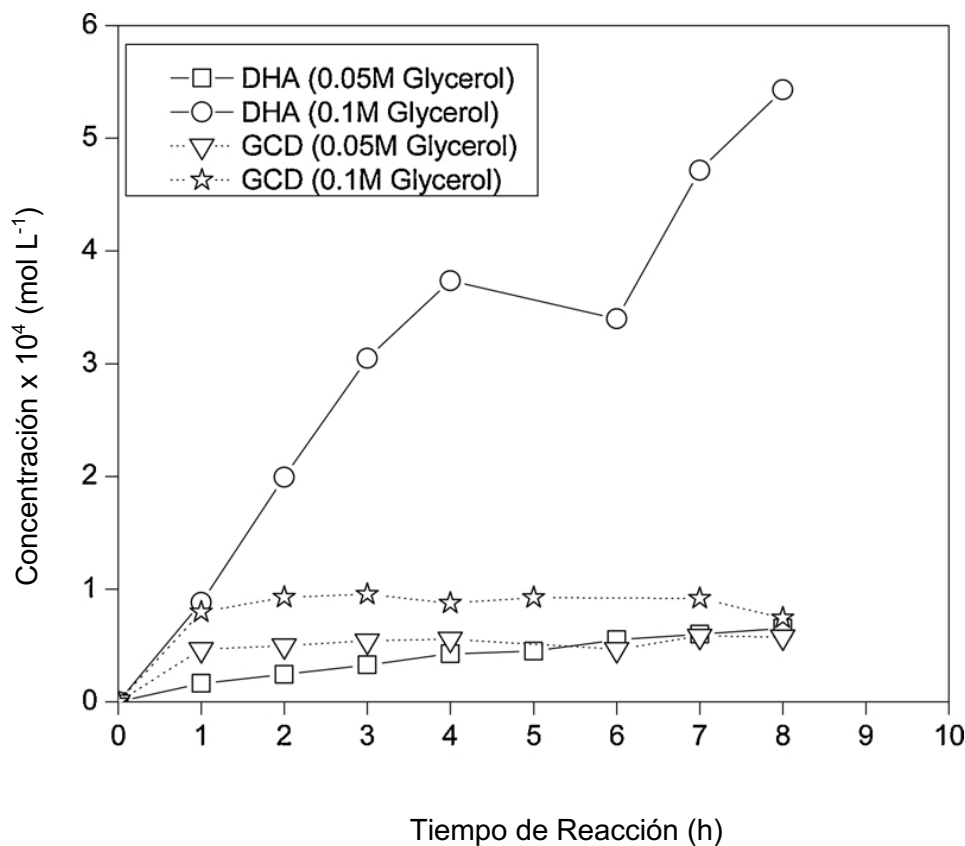


Fig. 6. Efecto de la concentración inicial de glicerol en los perfiles temporales de GCD y DHA. Condiciones de reacción: velocidad de agitación=1000 rpm, UV longitud de onda =254 nm, carga de Fe-PILC = (0.1 g/L) y T=298 K.

4.- Conclusiones.

Las arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILC) se puede utilizar para mejorar la selectividad de la foto-oxidación del glicerol hacia la dihidroxiacetona (DHA) o el gliceraldehído (GCD). El peróxido de hidrógeno se produjo durante tal reacción. Por lo tanto, la generación de DHA es viable por medio de la oxidación del glicerol a través de los radicales hidroxilo originados por la disociación del peróxido de hidrógeno in-situ que se produjo. La velocidad de producción hacia la DHA es mayor con las arcillas Fe-PILC que con el fotocatalizador convencional TiO_2 .

Referencias.

- [1] A. Demirbas, Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines, Springer-V, Londres, 2008.
- [2] OCDE-FAO, OCDE-FAO Agricultural Outlook 2014–2023-Commodity Database (OCDE, París, 2015)., 2014. doi:dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2012-en.
- [3] M. Ayoub, A.Z. Abdullah, Revisión crítica sobre el escenario actual y la importancia del glicerol crudo resultante de la industria del biodiesel hacia una industria de energía renovable más sostenible, *Renovar. Sostener. Rev.* 16 (2012) 2671–2686. doi:10.1016/j.rser.2012.01.054.
- [4] Farm Energy, Nuevos Usos para Glicerina Bruta de Producción de Biodiesel, *Extension.* (2012) 20–23. doi:10.3390/su9101734.
- [5] L. GONG, Y. L', Y. DING, R. LIN, J. LI, W. DONG, T. WANG, W. CHEN, Efecto solvente en la deshidroxilación selectiva de glicerol a 1,3-Propanediol sobre un Pt/WO₃/ZrO₂ Catalyst, *J chino. Catal.* 30 (2009) 1189-1191. doi:10.1016/S1872-2067(08)60142-4.
- [6] J. Xu, Y. Zhao, H. Xu, H. Zhang, B. Yu, L. Hao, Z. Liu, Oxidación selectiva de glicerol al ácido fórmico catalizado por Ru(OH)₄/r-GO en presencia de FeCl₃, *Appl. Catal. B Environ.* 154–155 (2014) 267–273. doi:10.1016/j.apcatb.2014.02.034.
- [7] Y. Jun Choi, J. Hwan Park, T. Yong Kim, S. Yup Lee, Ingeniería metabólica de *Escherichia coli* para la producción de 1-propanol, *Metab.* 14 (2012) 477–486. doi:10.1016/j.ymben.2012.07.006.

- [8] F.D. Elziebeta Skrzynska, Anna Wondolowska-Grabowska, Micka-I Capron, Glicerol crudo como materia prima para la reacción de oxidación de fase líquida, 482 (2014) 245–257. doi:10.1016/j.apcata.2014.06.005.
- [9] P.U. Okoye, B.H. Hameed, Revisión sobre los recientes avances en la carboxilación catalítica y la acetilación del glicerol como un subproducto de la producción de biodiesel, *Renovar. Sosten. Rev.* 53 (2016) 558–574. doi:10.1016/j.rser.2015.08.064.
- [10] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, Mejora de la utilización de los recursos renovables: Nuevos derivados importantes del glicerol, *Green Chem.* 10 (2008) 13–30. doi:10.1039/b710561d.
- [11] J.A. Sullivan, S. Burnham, La oxidación selectiva del glicerol sobre el modelo de catalizadores Au / TiO₂ — La influencia de la pureza del glicerol en la conversión y la selectividad del producto, *CATCOM.* 56 (2014) 72–75. doi:10.1016/j.catcom.2014.06.026.
- [12] E. Martín Del Campo, R. Romero, G. Roa, E. Peralta-Reyes, J. Espino-Valencia, R. Natividad, oxidación Foto-Fenton de compuestos fenólicos catalizados por hierro-PILC, *Combustible.* 138 (2014) 149–155. doi:10.1016/j.fuel.2014.06.014.
- [13] J.L. Valverde, A. Romero, R. Romero, P.B. García, M.L. Sánchez, I. Asencio, Preparación y caracterización de Fe-PILCS. Influencia de los parámetros de síntesis, *Clays Clay Miner.* 53 (2005) 613–621. doi:10.1346/CCMN.2005.0530607.
- [14] M. Luo, D. Bowden, P. Brimblecombe, *Catalisis Aplicada B : Propiedad catalítica ambiental de arcilla con pilares Fe-Al para oxidación Fenton de fenol por H₂O₂*, 85 (2009) 201–206. doi:10.1016/j.apcatb.2008.07.013.
- [15] C. Catrinescu, D. Arsene, P. Apopei, C. Teodosiu, Degradación de 4-clorofenol de aguas residuales a través de Fenton heterogéneo y proceso photo-Fenton, catalizado por Al – Fe PILC, *Appl. Clay Sci.* 58 (2012) 96–101. doi:10.1016/j.clay.2012.01.019.
- [16] T. Undabeytia, M.C. Galán-jiménez, E. Gómez-pantoja, J. Vázquez, B. Casal, F. Bergaya, E. Morillo, Formulación a base de minerales de arcilla Fe-pilares de imazaquín para la reducción de la lixiviación en el suelo, *Appl. Clay Sci.* 80–81 (2013) 382–389. doi:10.1016/j.clay.2013.07.001.
- [17] Q. Chen, P. Wu, Z. Dang, N. Zhu, P. Li, J. Wu, X. Wang, Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN, *Sep. Purif.* 71 (2010) 315–323. doi:10.1016/j.seppur.2009.12.017.

- [18] O.B. Ayodele, J.K. Lim, B.H. Hameed, Pillared montmorillonite apoyaron el oxalato férrico como catalizador heterogéneo foto-Fenton para la degradación de la amoxicilina, *Appl. Catal. 301–309 de la General 0.* 413–414 (2012). doi:10.1016/j.apcata.2011.11.023.
- [19] B. Iurascu, I. Siminiceanu, D. Vione, M.A. Vicente, A. Gil, Degradación de fenol en el agua a través de un proceso heterogéneo foto-fentón catalizado por laponita tratada por Fe, *Water Res.* 43 (2009) 1313–1322. doi:10.1016/j.watres.2008.12.032.
- [20] T. Jedsukontorn, N. Saito, M. Hunsom, Comportamiento fotocatalítico de TiO₂ decorado con metal y su actividad catalítica para la transformación de glicerol a compuestos de valor añadido, *Mol. Catal.* 432 (2017) 160–171. doi:10.1016/j.mcat.2017.02.022.
- [21] L.F. González-bahamón, D. Fernando, N. Benítez, C. Pulgarín, Quimiosfera Nueva Fe-placa de onita doblada natural inmovilizada utilizada como catalizador foto-Fenton para la degradación de contaminantes orgánicos, 82 (2011) 1185-1189. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.11.071.
- [22] N. Klamerth, S. Malato, A. A. Fernández-Alba, Foto-Fentón y foto-Fentón modificado en pH neutro para el treatment de contaminantes emergentes en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales: Una comparación, *Res.* 47 (2013) 833-840. doi:10.1016/j.watres.2012.11.008.
- [23] M.N. Timofeeva, S.T. Khankhasaeva, Y.A. Chesalov, S. V. Tsybulya, V.N. Panchenko, E.T. Dashinamzhilova, Synthesis de Fe,Al-pillared arcillas a partir de la Al,Fe-precursor polimérico: Efecto de los parámetros de síntesis en propiedades texturales y catalíticas, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 127–134. doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.013.
- [24] D. Tabet, M. Saidi, M. Houari, P. Pichat, H. Khalaf, arcilla fe-pillared como un catalizador heterogéneo de tipo Fenton para la degradación del ácido náamico, *J. Environ. Administrar.* 80 (2006) 342–346. doi:10.1016/j.jenvman.2005.10.003.
- [25] Q. Chen, P. Wu, Y. Li, N. Zhu, Z. Dang, Degradación foto-fenton heterogéneade X-GN naranja brillante reactivo sobre montmorillonita con pilares de hierro bajo irradiación visible, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 901–908. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.107.
- [26] C. Minero, A. Bedini, V. Maurino, Glicerol como una molécula de sonda para descubrir el mecanismo de oxidación en fotocatálisis, *Appl. Catal. B Environ.* 128 (2012) 135–143. doi:10.1016/j.apcatb.2012.02.014.

[27] T. Jedsukontorn, V. Meeyoo, N. Saito, M. Hunsom, Efecto de los aceptadores de electrones H₂O₂ y O₂ en las especies de oxígeno reactivas generadas ¹O₂ y OH en TiO₂ -oxidación fotocatalítica catalizada de glicerol, Cuihua Xuebao/J chino. Catal. 37 (2016) 1975–1981. doi:10.1016/S1872-2067(16)62519-6.

[28] G.M. Eisenberg, Determinación colorimétrica del peróxido de hidrógeno, Ind. Chem. 15. No.5 (1943) 327–328.